

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 195 31 813 A 1

⑯ Int. Cl. 6:

C 07 D 231/14

C 07 D 277/56

C 07 D 213/80

A 01 N 43/00

⑯ Anmelder:

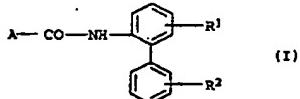
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

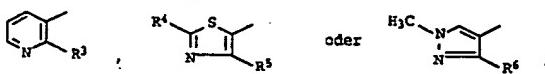
Eicken, Karl, Dr., 67157 Wachenheim, DE; Rang, Harald, Dr., 67122 Altrip, DE; Harreus, Albrecht, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Götz, Norbert, Dr., 67547 Worms, DE; Ammermann, Eberhard, Dr., 64648 Heppenheim, DE; Lorenz, Gisela, Dr., 67434 Hambach, DE; Strathmann, Siegfried, Dr., 67117 Limburgerhof, DE

⑯ Bisphenylamide

⑯ Biphenylamide der allgemeinen Formel I



sowie deren Salze (A =



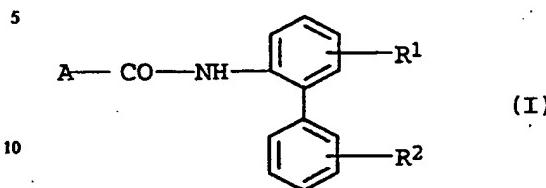
R<sup>1</sup> = F; R<sup>2</sup> = H, Halogen, Alkyl, CF<sub>3</sub>, Alkoxy, Alkythio;  
R<sup>3</sup> = Cl, CF<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H, CH<sub>3</sub>; R<sup>5</sup> = Cl, CH<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>;  
R<sup>6</sup> = CH<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>) sowie I enthaltende Mittel, die Herstellung von I und der Mittel sowie die Verwendung beider zur Bekämpfung von Schadpilzen.

DE 195 31 813 A 1

DE 195 31 813 A 1

## Beschreibung

## Die vorliegende Erfindung betrifft Biphenylamide der allgemeinen Formel I



sowie deren Salze, in denen die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und A die folgenden Bedeutungen haben:

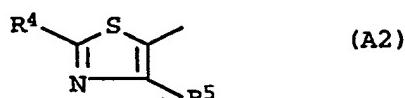
### 15 R<sup>1</sup> Fluor:

**R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylthio;**

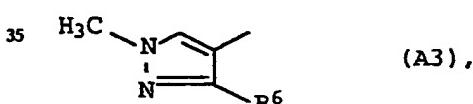
A



25



oder



40 worin die Substituenten R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ihrerseits bedeuten:

### R<sup>3</sup> Chlor oder Trifluormethyl:

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Methyl:

$R^5$  Chlor, Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl:

$R^6$  Methyl, Dimethyl oder Trifluormethyl.

45 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I, I enthaltende Mittel sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen und die Verwendung der Verbindungen I, ihrer Salze oder der Mittel hierzu.

Fungizide Biphenylamide des Typs I sind aus folgenden Druckschriften bekannt: DE-A 24 17 216, EP-A 545 099 und EP-A 589 301. Die dort genannten Wirkstoffe können jedoch hinsichtlich ihrer Wirkung noch nicht befriedigen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher Biphenylamide mit besserer Wirkung gegen Schadpilze als Aufgabe zugrunde.

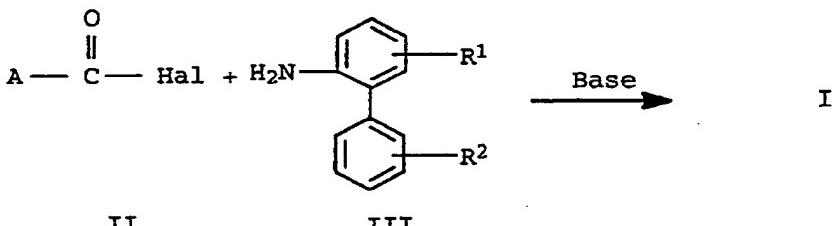
Demgemäß wurde die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

55 Ferner wurden Mittel, welche die Verbindungen I oder deren Salze enthalten sowie ein Verfahren zur Herstellung von I und der Mittel gefunden. Des weiteren wurden ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie die Verwendung der Verbindungen I, ihrer Salze oder der Mittel hierzu gefunden.

Die Verbindungen I sind in an sich bekannter Weise aus den entsprechenden Carbonsäurehalogeniden II und den Biphenylaminen III unter Zuhilfenahme einer Base erhältlich.

60

65



Hal Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom:

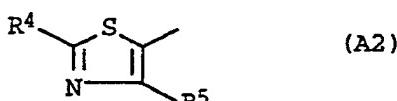
### **R<sup>1</sup> Fluor:**

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio;

2



oder



worin die Substituenten R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ihrerseits bedeuten:

$R^3$  Chlor oder Trifluormethyl:

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Methyl:

R<sup>5</sup> Chlor-, Methyl-, Difluormethyl oder Trifluormethyl:

$R^6$  Methyl, Dimethyl oder Trifluormethyl.

Hinsichtlich der Reaktionsbedingungen für die Herstellung der Verbindungen I und was die Herkunft der Ausgangsverbindungen II angeht vgl. z. B. EP-A 589 301 und EP-A 545 099.

Die Biphenylamine III sind allgemein bekannt oder in an sich bekannter Weise erhältlich (vgl. z. B. Tetrahedron Letters 28, Seite 5093 bis Seite 5096, 1987).

Teil der Erfindung sind auch die Salze der säurebeständigen Verbindungen I, welche basische Zentren, vor allem basische Stickstoffatome enthalten, insbesondere mit Mineralsäuren wie Schwefelsäure und Phosphorsäure oder Lewis-Säuren wie Zinkchlorid. Üblicherweise kommt es hierbei auf die Art des Salzes nicht an. Im Sinne der Erfindung sind solche Salze bevorzugt, die die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen, Flächen, Materialien oder Räume nicht schädigen und die Wirkung der Verbindungen I nicht beeinträchtigen. Besonders bedeutsam sind derartige, für landwirtschaftliche Zwecke geeignete Salze.

Die Salze der Verbindungen I sind in an sich bekannter Weise zugänglich, vor allem durch Umsetzen der entsprechenden Biphenylamide I mit den genannten Säuren in Wasser oder einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von –80 bis 120°C, vorzugsweise 0 bis 60°C.

Bei der eingangs angegebenen Definition der Verbindungen I wurden Sammelbegriffe verwendet, die repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

### **Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod:**

**Alkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, z. B. C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Alkoxy: geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propyloxy und 1-Methylethoxy; 65

**Alkythio:** geradkettige oder verzweigte Alkyngruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom ( $-S-$ ) an das Gerüst gebunden sind, z. B. C<sub>1</sub>—C<sub>n</sub>-Alkythio wie Methylthio.

Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio und tert.-Butylthio.

Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung gegen Schadpilze sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>2</sup> steht für

- 5      — Halogen, vor allem Fluor, Chlor oder Brom;  
— C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, vor allem Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl  
oder 1,1-Dimethylethyl;  
— C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, vor allem Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Me-  
thylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy;  
10     — Alkylthio, vor allem Methylthio, Ethylthio oder Propylthio.

Ganz besonders bevorzugt sind im Hinblick auf ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen die in den folgenden Tabelle 1 und 3 zusammengestellten Verbindungen I.

15

20

25

30

35

40

45

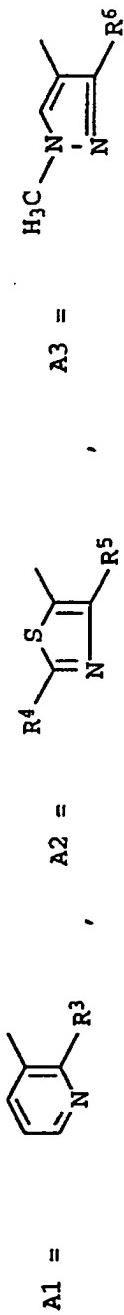
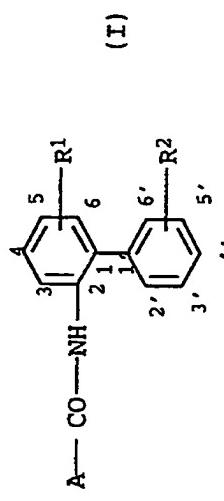
50

55

60

65

Tabelle 1



NR.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.1	A <sub>1</sub>	4-F	H	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.2	A <sub>1</sub>	4-F	2'-F	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.3	A <sub>1</sub>	4-F	2'-CH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.4	A <sub>1</sub>	4-F	2'-C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.5	A <sub>1</sub>	4-F	2'-OCH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.6	A <sub>1</sub>	4-F	3'-F	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.7	A <sub>1</sub>	4-F	3'-C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.8	A <sub>1</sub>	4-F	3'-CH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.9	A <sub>1</sub>	4-F	3'-OCH <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.10	A <sub>1</sub>	4-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.11	A <sub>1</sub>	4-F	3'-Br	C <sub>1</sub>	-	-	-
1.12	A <sub>1</sub>	4-F	4'-F	C <sub>1</sub>	-	-	-

Nr.		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.13	A	4-F	4'-Cl	-	-	-
1.14	A1	4-F	4'-CH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.15	A1	4-F	4'-OCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.16	A1	4-F	4'-SCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.17	A1	4-F	4'-CF <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.18	A1	5-F	2'-F	C1	C1	-
1.19	A1	5-F	2'-CH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.20	A1	5-F	2'-Cl	C1	C1	-
1.21	A1	5-F	2'-OCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.22	A1	5-F	3'-F	C1	C1	-
1.23	A1	5-F	3'-Cl	C1	C1	-
1.24	A1	5-F	3'-CH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.25	A1	5-F	3'-OCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.26	A1	5-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C1	C1	-
1.27	A1	5-F	3'-Br	C1	C1	-
1.28	A1	5-F	4'-OCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.29	A1	5-F	4'-SCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.30	A1	5-F	4'-CF <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.31	A1	6-F	H	C1	C1	-
1.32	A1	6-F	2'-F	C1	C1	-
1.33	A1	6-F	2'-CH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.34	A1	6-F	2'-Cl	C1	C1	-
1.35	A1	6-F	2'-OCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.36	A1	6-F	3'-F	C1	C1	-
1.37	A1	6-F	3'-Cl	C1	C1	-
1.38	A1	6-F	3'-CH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.39	A1	6-F	3'-OCH <sub>3</sub>	C1	C1	-
1.40	A1	6-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C1	C1	-

## DE 195 31 813 A1

Nr.		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.41	A	6-F	3'-Br	C1	-	-	-
1.42	A1	6-F	4'-F	C1	-	-	-
1.43	A1	6-F	4'-Cl	C1	-	-	-
1.44	A1	6-F	4'-CH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.45	A1	6-F	4'-OCH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.46	A1	6-F	4'-SCH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.47	A1	6-F	4'-CF <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.48	A1	3-F	H	C1	-	-	-
1.49	A1	3-F	2'-F	C1	-	-	-
1.50	A1	3-F	2'-CH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.51	A1	3-F	2'-Cl	C1	-	-	-
1.52	A1	3-F	2'-OCH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.53	A1	3-F	3'-F	C1	-	-	-
1.54	A1	3-F	3'-Cl	C1	-	-	-
1.55	A1	3-F	3'-CH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.56	A1	3-F	3'-OCH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.57	A1	3-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C1	-	-	-
1.58	A1	3-F	3'-Br	C1	-	-	-
1.59	A1	3-F	4'-F	C1	-	-	-
1.60	A1	3-F	4'-Cl	C1	-	-	-
1.61	A1	3-F	4'-CH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.62	A1	3-F	4'-OCH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.63	A1	3-F	4'-SCH <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.64	A1	3-F	4'-CF <sub>3</sub>	C1	-	-	-
1.65	A2	4-F	H	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.66	A2	4-F	3'-F	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.67	A2	4-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.68	A2	4-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 195 31 813 A1

Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.69	A2	4-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.70	A2	4-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.71	A2	4-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.72	A2	4-F	4'-F	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.73	A2	4-F	4'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.74	A2	4-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.75	A2	4-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.76	A2	4-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.77	A2	4-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.78	A2	5-F	3'-F	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.79	A2	5-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.80	A2	5-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.81	A2	5-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.82	A2	5-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.83	A2	5-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.84	A2	5-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.85	A2	5-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.86	A2	5-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.87	A2	6-F	H	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.88	A2	6-F	3'-F	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.89	A2	6-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.90	A2	6-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.91	A2	6-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.92	A2	6-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.93	A2	6-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.94	A2	6-F	4'-F	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.95	A2	6-F	4'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.96	A2	6-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-

Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.97	A2	6-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.98	A2	6-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.99	A2	6-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-
1.100	A2	4-F	H	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.101	A2	4-F	3'-F	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.102	A2	4-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.103	A2	4-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.104	A2	4-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.105	A2	4-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.106	A2	4-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.107	A2	4-F	4'-F	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.108	A2	4-F	4'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.109	A2	4-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.110	A2	4-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.111	A2	4-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.112	A2	4-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.113	A2	5-F	H	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.114	A2	5-F	3'-F	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.115	A2	5-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.116	A2	5-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.117	A2	5-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.118	A2	5-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.119	A2	5-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.120	A2	5-F	4'-F	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.121	A2	5-F	4'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.122	A2	5-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.123	A2	5-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.124	A2	5-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.125	A2	5-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.126	A2	6-F	H	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.127	A2	6-F	3'-F	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.128	A2	6-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.129	A2	6-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.130	A2	6-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.131	A2	6-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.132	A2	6-F	3'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.133	A2	6-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.134	A2	6-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.135	A2	6-F	3,-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.136	A2	6-F	3'-Br	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.137	A2	6-F	4'-F	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.138	A2	6-F	4'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.139	A2	6-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.140	A2	6-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.141	A2	6-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.142	A2	6-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-
1.143	A3	4-F	H	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.144	A3	4-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.145	A3	4-F	3'-F	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.146	A3	4-F	3'-Cl	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.147	A3	4-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.148	A3	4-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.149	A3	4-F	3,-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.150	A3	4-F	3'-Br	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.151	A3	4-F	4'-F	-	-	CH <sub>3</sub>	-
1.152	A3	4-F	4'-Cl	-	-	CH <sub>3</sub>	-

DE 195 31 813 A1

Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.153	A3	4-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.154	A3	4-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.155	A3	4-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.156	A3	4-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.157	A3	5-F	H	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.158	A3	5-F	3'-F	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.159	A3	5-F	3'-Cl	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.160	A3	5-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.161	A3	5-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.162	A3	5-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.163	A3	5-F	3'-Br	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.164	A3	5-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.165	A3	5-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.166	A3	5-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.167	A3	6-F	H	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.168	A3	6-F	3'-F	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.169	A3	6-F	3'-Cl	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.170	A3	6-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.171	A3	6-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.172	A3	6-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.173	A3	6-F	3'-Br	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.174	A3	6-F	4'-F	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.175	A3	6-F	4'-Cl	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.176	A3	6-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.177	A3	6-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.178	A3	6-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.179	A3	6-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>
1.180	A3	4-F	H	-	-	-	CF <sub>3</sub>

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

6

NR.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.181	A3	4-F	3'-F	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.182	A3	4-F	3'-Cl	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.183	A3	4-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.184	A3	4-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.185	A3	4-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.186	A3	4-F	3'-Br	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.187	A3	4-F	4'-F	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.188	A3	4-F	4'-Cl	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.189	A3	4-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.190	A3	4-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.191	A3	4-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.192	A3	4-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.193	A3	5-F	H	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.194	A3	5-F	3'-F	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.195	A3	5-F	3'-Cl	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.196	A3	5-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.197	A3	5-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.198	A3	5-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.199	A3	5-F	3'-Br	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.200	A3	5-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.201	A3	5-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.202	A3	5-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.203	A3	6-F	H	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.204	A3	6-F	3'-F	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.205	A3	6-F	3'-Cl	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.206	A3	6-F	3'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.207	A3	6-F	3'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.208	A3	6-F	3'-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>

Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
1.209	A3	6-F	3'-Br	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.210	A3	6-F	4'-F	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.211	A3	6-F	4'-Cl	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.212	A3	6-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.213	A3	6-F	4'-OCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.214	A3	6-F	4'-SCH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>
1.215	A3	6-F	4'-CF <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Die neuen Verbindungen der Formel I eignen sich als Fungizide.  
 Die neuen Verbindungen I und ihre Salze können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen,

Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

- 5 Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprührt oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

Die Formulierungen werden unter Verwendung üblicher Formulierungshilfsmittel — wie im folgenden beschrieben — und in an sich bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, 10 wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z. B. Xylo), chlorierte Aromaten (z. B. Chlorbenzole), Paraffine (z. B. Erdölfractionen), Alkohole (z. B. Methanol, Butanol), Ketone (z. B. Cyclohexanon), Amine (z. B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z. B. Kaoline, Tonerden, Talcum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z. B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z. B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfatblaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfosäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykether, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfosäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykether, Alkylarylpolyetheralkohole, iso-Tridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl- oder Polyoxypropylenealkylether, Laurylalkoholpolyglyketheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfatblaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulat, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talcum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinde-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

35 Beispiele für solche Zubereitungen sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I und 10 Gew.-Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 10 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I, 70 Gew.-Teilen Xylo, 40 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfosäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen iso-Butanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 10 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 55 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen, vorzugsweise einer festen erfundungsgemäßen Verbindung I, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Di-isobutynaphthalin-2-sulfosäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfosäure aus einer Sulfatblauge und 7 Gew.-Teilen pulvverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I, 62 Gew.-Teilen pulvverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 60 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfosäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen einer erfundungsgemäßen Verbindung I, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfosäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkoholpolyglykether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfosäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 50 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die neuen Verbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum

von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Deuteromyceten, Ascomyceten, Phycomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Schadpilze deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Räume, Flächen oder Materialien mit einer wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Speziell eignen sich die neuen Verbindungen zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminkthosporium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Zierpflanzen und Gemüse, Monilinia-Arten in Obst, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen, Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen, Plasmopara viticola an Reben, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt werden, z. B. gegen Paecilomyces variotii.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,025 und 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z. B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln.

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfid, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;

Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-iso-propylcarbonat, 5-Nitro-iso-phthalsäure-di-iso-propylester; heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthiophthalimid,

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethyliobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thion-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoësäure-anilid, 2-Iod-benzoësäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetat, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,

2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon(2-Chlorphenyl)-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol,

5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol[2-(4-Chlorphenyl)ethyl]-1-(1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, 1-[3-(2-Chlorphenyl)-1-(4-fluorophenyl)oxiran-2-yl-methyl]-1H-1,2,4-triazol sowie

verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]glutamid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-

- nyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorophenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[{(3,5-Dichlorophenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorophenyl)-1-iso-propylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorophenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]acetamid, 1-[2(2,4-Dichlorophenyl)pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-(bis-(4-Fluorophenyl)-methylsilyl)-methyl-1H-1,2,4-triazol, Strobilurine wie Methyl-E-methoximino-[ $\alpha$ -(o-tolylxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyridimin-4-yloxy]phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoximino-[ $\alpha$ -(2,5-dimethoxyloxy)-o-tolyl]acetamid.
- 10 Anilino Pyrimidine wie N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)anilin, N-[4-methyl-6-(1-propinyl)pyrimidin-2-yl]anilin, N-(4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin 2 yl)anilin.
- Phenylpyrrole wie 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)pyrrol-3-carbonitril.
- Zimtsäureamide wie 3-(4-chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)acrylsäuremorpholid.

## 15 Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften zur Herstellung der Verbindungen I und III können unter Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Vertreter der allgemeinen Formeln I oder III benutzt werden. Die physikalischen Daten der demgemäß hergestellten Produkte sind in den anschließenden Tabellen 2 und 3 z. T. mit angegeben.

## Beispiel 1 (Vorprodukt vom Typ III) 2-Amino-5,4'-difluorbiphenyl (Nr. 2.3 in Tabelle 2)

- 25 Zu einer Lösung von 11,4 g (0,060 mol) 2-Brom-4-fluoranilin in 120 ml 1,2-Dimethoxyethan gab man unter Stickstoff 2,4 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium 15,1 g (0,108 mol) 4-Fluorphenylboronsäure und eine Lösung von 30 g (0,282 mol) Natriumcarbonat in 120 ml Wasser und erhitzte 8 Stunden am Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurden 200 ml Methyl-tert.-butylether und 100 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde zweimal mit je 120 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Chromatographie des Rückstands an 50 g Kieselgel mit Cyclohexan als Laufmittel erhielt man 12,4 g der Titelverbindung (Fp: 67–69°C).

30

35

40

45

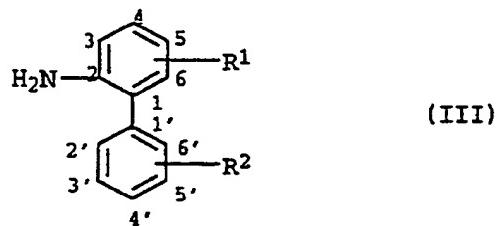
50

55

60

65

Tabelle 2



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp [°C]
2.1	5-F	H	Öl
2.2	5-F	4'-Cl	75-80
2.3	5-F	4'-F	67-9
2.4	5-F	4'-CH <sub>3</sub>	73-6
2.5	3-F	H	
2.6	3-F	4'-Cl	
2.7	3-F	4'-F	
2.8	3-F	4'-CH <sub>3</sub>	
2.9	4-F	H	
2.10 *	4-F	4'-F	
2.11	4-F	4'-Cl	
2.12	4-F	4'-CH <sub>3</sub>	
2.13	6-F	H	
2.14	6-F	4'-F	
2.15	6-F	4'-Cl	
2.16	6-F	4'-CH <sub>3</sub>	

\* Synthese-Alternative: Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (vgl. Chem. Ber. 64, Seite 1332 ff., 1931; J. Chem. Soc., Seite 1159 ff., 1930; Chem. Ber. 61, Seite 1407 ff., 1928)

#### Beispiel 2 (Wirkstoff vom Typ I)

50  
2-Chlornicotinsäure-(4-chlor-5-fluor biphenyl)-2-amid

Zu einer Lösung von 1,55 g (7 mmol) 2-Amino-4'-chlor-5-fluor-biphenyl und 0,71 g (7 mmol) Triethylamin in 7 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei + 5°C eine Lösung von 1,23 g (7 mmol) 2-Chlornicotinsäurechlorid in 3 ml Tetrahydrofuran und rührte 20 min bei + 5°C und 2 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach dem Einröhren in 140 ml Wasser wurde der Niederschlag abgesaugt. Durch Anteigen mit einer Mischung aus Diisopropylether und Cyclohexan (1 : 2) erhielt man 2,0 g der Titelverbindung (Fp: 131–136°C, Nr. 3.2 in Tabelle 3).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

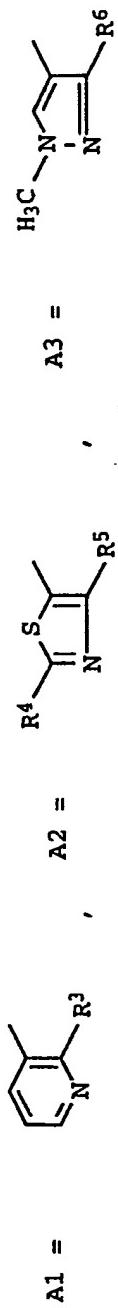
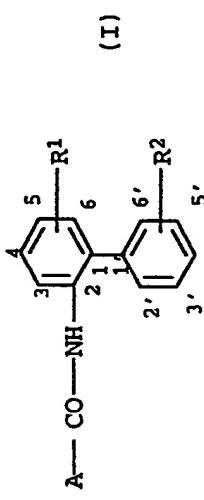
50

55

60

65

Tabelle 3



Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Fp. [°C]
3.1	A1	5-F	4'-F	C1	-	-	-	151 - 153
3.2	A1	5-F	4'-Cl	C1	-	-	-	131 - 136
3.3	A1	5-F	4'-CH <sub>3</sub>	C1	-	-	-	115 - 117
3.4	A1	5-F	H	C1	-	-	-	131 - 134
3.5	A2	5-F	4'-F	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-	136 - 138
3.6	A2	5-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-	106 - 108
3.7	A2	5-F	4'-Cl	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-	144 - 146
3.8	A2	5-F	H	-	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	-	146 - 148
3.9	A3	5-F	4'-F	-	-	-	CF <sub>3</sub>	135 - 138
3.10	A3	5-F	4'-Cl	-	-	-	CF <sub>3</sub>	136 - 140
3.11	A3	5-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CF <sub>3</sub>	148 - 150

Nr.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	F.P. [°C]
3.12	A3	5-F	4'-F	-	-	-	CH <sub>3</sub>	163 - 166
3.13	A3	5-F	4'-Cl	-	-	-	CH <sub>3</sub>	160 - 164
3.14	A3	5-F	4'-CH <sub>3</sub>	-	-	-	CH <sub>3</sub>	154 - 157

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## Anwendungsbeispiele

Für die folgenden Versuche zur fungiziden Wirkung der Verbindungen I wurde eine Emulsion verwendet,

welche zu 10 Gew.-% aus dem Wirkstoff und zu 90 Gew.-% aus einem Gemisch aus  
 70 Gew.-% Cyclohexanol,  
 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und  
 5 10 Gew.-% Emulphor® EL (Emulan® EL, Emulgator auf der Basis ethoxylierter Fettalkohole)  
 bestand. Die gewünschten Wirkstoff-Konzentrationen wurden durch Verdünnen dieser Emulsion mit Wasser eingestellt.  
 Als Vergleichsverbindung "A" diente 2-Chlornicotinsäure-2'-ethylanilid, als Vergleichsverbindung IBD 2-Chlornicotinsäure-2'-phenylanilid. Beide Verbindungen sind bekannt aus der DE-A-24 17 216.

10

## Anwendungsbeispiel 1

*Botrytis cinerea*

15 Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit einer gemäß obiger Vorschrift hergestellten wäßrigen Aufbereitung tropfnäß gespritzt, welche jeweils 250 ppm eines einzigen Wirkstoffs enthielt. Als Wirkstoffe wurden folgende erfundungsgemäßen Verbindungen verwendet: 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.9, 3.10, 3.11.  
 2 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelags wurden die Fruchtscheiben mit einer Sporensuspension des Pilzes *Botrytis cinerea*, welche  $1,7 \times 10^6$  Sporen pro ml einer 2%-igen Biomalzlösung enthielt, inkuliert. Die Fruchtscheiben wurden anschließend 4 Tage bei 18°C in Kammern hoher Luftfeuchtigkeit inkubiert.  
 20 Die visuelle Bewertung ergab für die genannten Verbindungen einen Pilzbefall von 0–15% der Scheibenoberflächen.  
 Im Falle der Verbindung "A" lag der Pilzbefall unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen bei 100%.  
 Scheiben, welche nicht mit einer Verbindung I oder der Verbindung "A" behandelt worden waren, wiesen 25 einen Befall von 100% auf.

## Anwendungsbeispiel 2

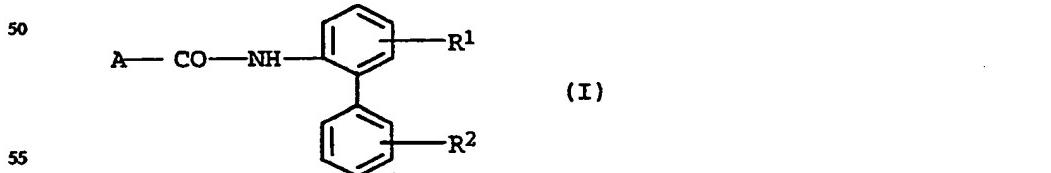
*Erysiphe graminis var. tritici*

30 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen (Sorte "Frühgold") wurden mit einer gemäß obiger Vorschrift hergestellten wäßrigen Aufbereitung besprüht, welche jeweils 250 ppm eines einzigen Wirkstoffs enthielt. Als Wirkstoffe wurden folgende erfundungsgemäßen Verbindungen verwendet: 3.2, 3.3, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11.  
 35 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelags wurden die Blätter mit oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (*Erysiphe graminis var. tritici*) bestäubt. Die Pflanzen wurden anschließend für 7 Tage bei 20–22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75–80% inkubiert.  
 Die visuelle Bewertung ergab für die genannten Verbindungen einen Pilzbefall von 5–25% der Blattoberfläche.  
 40 Im Falle der Verbindung "A" lag der Pilzbefall unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen bei 60%. Für "B" wurde ein Befall von 80% ermittelt.  
 Blätter welche nicht mit einer Verbindung I, "A" oder "B" behandelt worden waren, wiesen einen Befall von 80% auf.

45

## Patentansprüche

## 1. Biphenylamide der allgemeinen Formel I



sowie deren Salze, in denen die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und A die folgenden Bedeutungen haben:

R<sup>1</sup> Fluor;

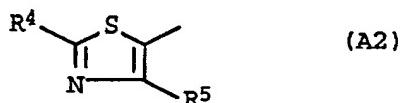
60 R<sup>2</sup> Wasserstoff, Halogen, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, Trifluormethyl, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylthio;

65

A

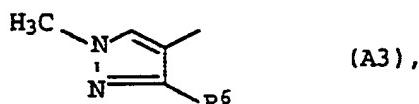


5



10

oder



20

worin die Substituenten R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> ihrerseits bedeuten:R<sup>3</sup> Chlor oder Trifluormethyl;R<sup>4</sup> Wasserstoff oder Methyl;R<sup>5</sup> Chlor, Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;R<sup>6</sup> Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl.

25

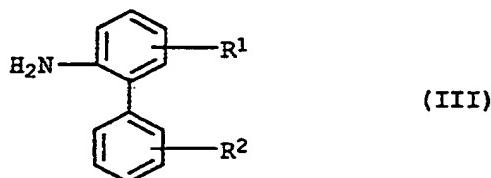
2. Verfahren zur Herstellung von Biphenylamiden der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der allgemeinen Formel II

30



in der Hal für Halogen steht, mit einem Biphenylamin der allgemeinen Formel III

35



40

unter Zuhilfenahme einer Base umsetzt.

3. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignete Mittel, enthaltend eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines ihrer Salze gemäß Anspruch 1 und mindestens ein übliches Formulierungshilfsmittel.

50

4. Verfahren zur Herstellung der Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1 mit mindestens einem üblichen Formulierungshilfsmittel in an sich bekannter Weise miteinander verarbeitet.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Räume, Flächen oder Materialien mit einer wirksamen Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1 oder mit einem I oder einem ihrer Salze enthaltenden Mittel gemäß Anspruch 3 behandelt.

55

6. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I oder ihrer Salze gemäß Anspruch 1 oder der Mittel gemäß Anspruch 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.

60

65

**- Leerseite -**